



УДК 620.424.1

**СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ СЕРООЧИСТКИ В ПГУ
С ВНУТРИЦИКЛОВОЙ ГАЗИФИКАЦИЕЙ****COMPARISON OF SULFUR REMOVAL METHODS
IN IGCC**

Лабинцев Егор Сергеевич, аспирант каф. «Теплоэнергетики и теплотехники», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: egor.labintsev@mail.ru

Емельянова Анастасия Александровна, каф. «Теплоэнергетика и теплотехника» Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. Тел.: +7(343)375-45-67

Тупоногов Владимир Геннадьевич, д-р. техн. наук, профессор каф. «Теплоэнергетики и теплотехники», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. Тел.: +7(343)375-45-67

Egor Labintcev, Postgraduate student, Department «Heat power engineering and heat engineering», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira street, 19, Ekaterinburg, Russia

Anastasia Emelyanova, Department «Heat power engineering and heat engineering», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira street, 19, Ekaterinburg, Russia

Vladimir G. Tuponogov, Doctor Sc., Prof., Department «Heat power engineering and heat engineering», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira str., 19, Ekaterinburg, Russia. Ph.: +7(343)375-45-67

Аннотация: В данной работе проводится обзор методов сероочистки в парогазовых установках с внутрицикловой газификацией угля, их эффективности и технологических схем.

Abstract: In the present work, methods of desulphurization in combined-cycle plants with in-cycle gasification of coal, their efficiency and technological schemes are considered.

Ключевые слова: ПГУ; газификация угля; сера; газоочистка

Key words: IGCC; gasification of coal; sulfur; gas cleaning

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы, связанные с присутствием серы и ее соединений в синтез-газе, получаемом из твердого топлива, включают в себя эрозию лопаток газовых турбин, негативное воздействие на сорбенты и катализаторы. Для борьбы с этими процессами проводится предварительная сероочистка синтез-газа. Принципиально разделяют два метода сероочистки: холодную и горячую, которые проводятся при разных температурах. В первом случае температурой процесса обычно является температура конденсации водяных паров, во втором 300-400°C и выше.

Соединения серы в синтез газе содержатся в основном в виде сероводорода H_2S и в небольших количествах как карбонил сульфид COS. Концентрация сероводорода в газе может составлять от 0,1 мл/л до более, чем 30 мл/л в зависимости от газифицируемого топлива [1]

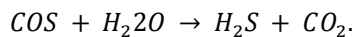
ПРОЦЕСС ХОЛОДНОЙ СЕРООЧИСТКИ

Процесс холодной газоочистки, проходящий при температурах меньше 100°C является изученным и классическим методом сероочистки синтез-газа. В процессе проходит глубокое охлаждение синтез-газа, которое снижает термодинамическую эффективность ПГУ и приводит к необходимости использования дополнительных теплообменников. Сероочистка проводится с применением жидких сорбентов – растворителей метилдиэтанолламин (MDEA), моноэтанолламин (MEA), диэтанолламин (DEA) и других.

Технология холодной сероочистки включает в себя следующую последовательность: исходный синтез-газ с температурой около 350 °C входит в мокрый скруббер для удаления твердых частиц и хлоридов, где охлаждается до 150 °C и увлажняется практически до состояния насыщения. Мокрые скрубберы работают с использованием непрерывной подачи воды. Выходящая грязная вода уносит твердые частицы

и другие примеси и повторно используется в другом месте цикла.

Затем синтез-газ поступает в установку гидролиза COS. В установке синтез-газ проходит через катализатор, где COS реагирует с содержащимся в синтез-газе водяным паром с получением H_2S и CO_2 :



Затем для удаления H_2S сырой синтез-газ должен быть охлажден почти до комнатной температуры в последовательно соединенных охладителях, где могут быть использованы различные охлаждающие теплоносители. При охлаждении происходит осушение синтез-газа, образующийся конденсат отводится через дренаж. Минимальная разность температур теплоносителей в охладителях обычно ограничена 5 °C.

Подготовленный таким образом синтез-газ с температурой 30–40 °C пропускают далее через установку удаления кислых газов – AGR (acid gas removal). Входным элементом установки является противоточный абсорбер, где содержащийся в синтез-газе H_2S реагирует с жидким сорбентом и удаляется с эффективностью 98–99 %. Очищенный в абсорбере синтез-газ отводится из установи. Остальные элементы установки предназначены для регенерации выходящего из абсорбера сорбента-растворителя, насыщенного H_2S . Сорбент перекачивается в десорбер и бойлер, где происходит его нагрев паром до распада промежуточного соединения и высвобождения H_2S , что позволяет регенерировать растворитель. Для выделения H_2S из растворителя с греющим паром должно быть подведено значительное количество теплоты.

Далее сорбент охлаждается и закачивается обратно в колонну. H_2S вместе с некоторой частью CO_2 и пара выходит из десорбера, и охлаждается в конденсаторе для удаления воды. Сепарированный в отстойнике конденсат отводится в десорбер, а кислый газ обычно отправляется в установку для извлечения серы.

ПРОЦЕСС ГОРЯЧЕЙ СЕРООЧИСТКИ

В отличие от холодной сероочистки, горячая сероочистка не подразумевает снижения температура синтез-газа в процессе очистки, что существенно повышает термодинамическую эффективность и снижает эксплуатационные издержки. Однако в связи с высокой температурой процесса, предъявляются повышенные требования

к качеству сорбента. Сухие высокотемпературные методы очистки от сероводорода основываются на использовании как одноразовых нерегенерируемых, так и регенерируемых сорбентов.

В современных схемах сероочистки ПГУ-ВЦГ применяются регенерируемые сорбенты, допускающие многократную реверсивную адсорбцию серы из сероводорода синтез-газа. Сорбенты должны иметь следующие основные характеристики [1, 2]:

- высокие константы равновесия и скорости реакции сульфидизации;
- достаточную сероёмкость;
- высокую избирательность реакции сульфидизации, чтобы минимизировать побочные реакции;
- сопротивляемость к восстановлению водородом, содержащимся в синтез-газе;
- высокую механическую прочность против истирания;
- хорошую регенерируемость при невысоких затратах;
- приемлемый интервал рабочих температур.

Наилучшими термодинамическими и эксплуатационными характеристиками обладают сорбенты на основе ZnO , имеющие уровень рабочих температур 400–650 °C, сероёмкость больше 300 г/кг и степень очистки от H_2S при 650 °C до 7 мкл/л [3]. Одной из наиболее перспективных является схема очистки синтез-газа от H_2S с реакторами циркуляционного кипящего слоя (ЦКС) под давлением, в которой использованы преимущества аппаратов с кипящим слоем, включающие высокие тепломассообменные характеристики, регулируемость параметров и повышенную производительность.

На рис. 1 представлен принцип процесса горячей сероочистки, разрабатываемый RTI (Research Triangle Institute) [4]. Сырой синтез-газ поступает в адсорбер ЦКС, где очищается от серы, взаимодействуя с циркулирующими частицами ZnO сорбента. Из адсорбера сульфидизированный сорбент отводится во второй реактор с ЦКС – регенератор на восстановление воздухом и затем вновь возвращается в адсорбер.

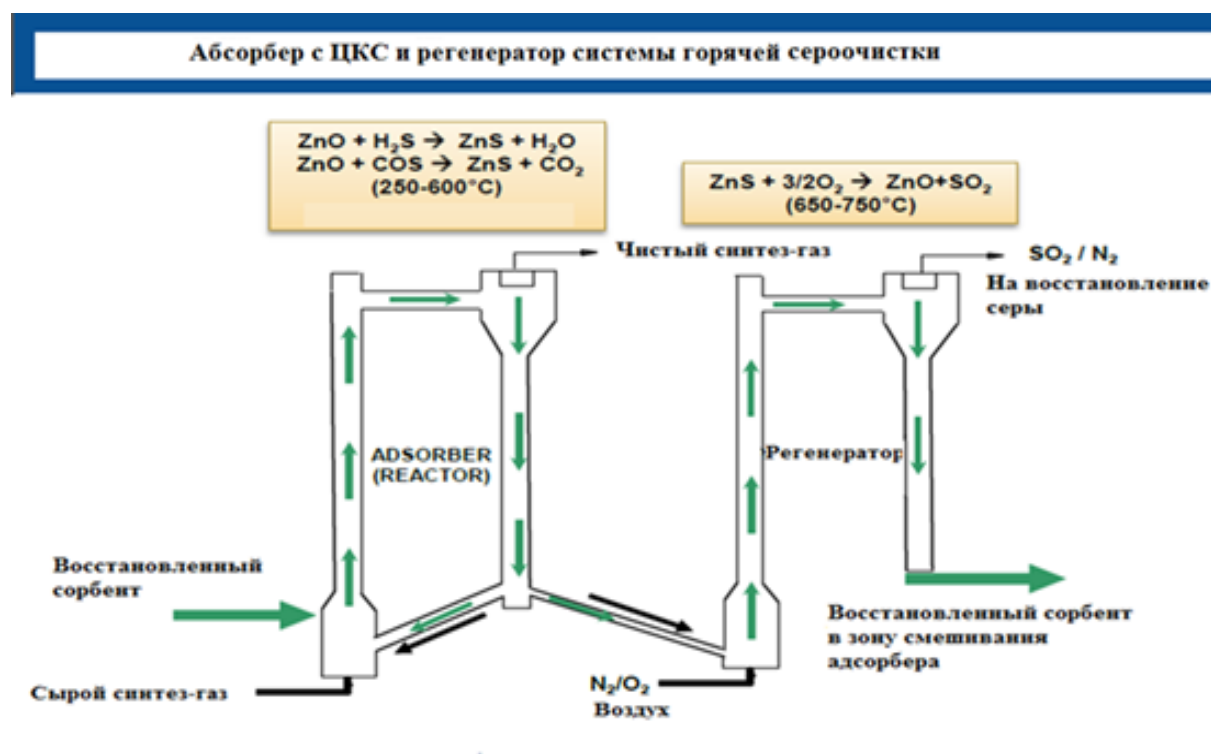


Рис. 1. Процесс горячей газоочистки RTI [4]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс горячей сероочистки является перспективной заменой процессу холодной сероочистки, недостатками которого является длинная технологическая цепочка, наличие загрязненных серой потоков охлаждающей воды и необходимость снижать температуру процесса. Для успешной работы схемы с горячей сероочисткой необходимо использовать сорбенты, выдерживающие температуру процесса и устойчивые к истиранию. Кроме этого, необходимо обеспечить стабильный режим работы установки абсорбер-регенератор для восстановления сорбента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Woolcock P.J., Brown R. C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas / P.J. Woolcock, R. C. Brown // Biomass and Bioenergy. – 2013. – Vol. 52. – P. 54-84.
2. Bakker W.J.W. A high capacity manganese-based sorbents for regenerative high temperature desulfurization with direct sulfur production. Conceptual process application to coal gas cleaning / W.J.W. Bakker, F. Kapteijn // Chem. Eng. Journal. – 2003. – Vol.96. – 223-235p.
3. Vamvuka D. Flue gas desulfurization at high temperatures: a review / D. Vamvuka, C. Arvanitidis // Environ. Eng. Sci. – 2004. – Vol.21(4). – 229-268p.
4. RTI Warm Syngas Cleanup Technology Demonstration // 8-th International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies. Freiberg, Germany. June 13, 2016